

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-038126

(43)Date of publication of application : 07.02.1995

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 05-158467

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.06.1993

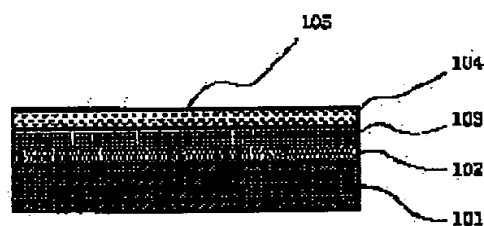
(72)Inventor : KATAOKA ICHIRO
MORI TAKAHIRO
YAMADA SATOSHI
ITOYAMA SEIKI

(54) PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep a photovoltaic element stable in performance by a method wherein a coating material coming into direct contact with the surface of a transparent conductive layer and the transparent conductive layer are enhanced in adhesion to each other so as to restrain the coating material from being separated off from the photovoltaic element when the photovoltaic element is used outdoors for a long term, and a collecting electrode and the transparent conductive layer are enhanced in adhesion to each other so as to restrain a collecting electrode and a transparent conductive layer from increasing in contact resistance between them.

CONSTITUTION: A semiconductor light active layer 103 serving as an optical conversion member and a transparent conductive layer 104 serving as a second electrode are formed on a conductive base 101 which serves also as a first electrode for the formation of a photovoltaic element, or a semiconductor optical active layer is sandwiched in between a conductive base and a transparent conductive layer to form a photovoltaic element, wherein a monomolecular layer of silane coupling agent is formed on the transparent conductive layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3268893

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-38126

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04		7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平5-158467	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月29日	(72) 発明者	片岡 一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	森 隆弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	山田 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福森 久夫

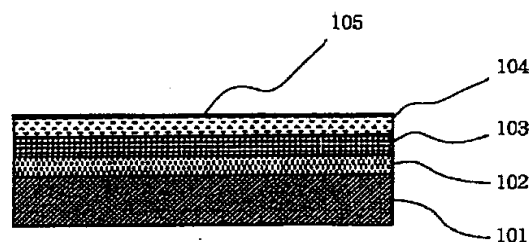
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力素子および光起電力素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 透明導電層表面とそれに直接接する被覆材との間の密着力を向上させることで、屋外で長時間使用する際の被覆材と光起電力素子との剥離を抑える。また、集電電極と透明導電層との密着力を向上させ、集電電極と透明導電層との間の接触抵抗の増加を抑え安定した性能を維持できる光起電力素子を得る。

【構成】 第一の電極を兼ねる導電性基体101上に光変換部材としての半導体光活性層103、第二の電極としての透明導電層104が形成され、該半導体光活性層が該導電性基体と該透明導電層に挟まれる構造を有する光起電力素子に於いて、該透明導電層上にシランカップリング剤分子による単分子層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光起電力素子の透明導電層上にシランカップリング剤分子による単分子層を形成したことを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 前記光起電力素子が第一の電極を兼ねる導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層、第二の電極としての透明導電層が形成され、該半導体光活性層が該導電性基体と該透明導電層に挟まれる構造を有することを特徴とする請求項1記載の光起電力素子。

【請求項3】 前記透明導電層が In_2O_3 、 SnO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ (ITO)、 ZnO 、 TiO_2 、 CdS 、 SnO_2 、高濃度不純物ドーピングした結晶性半導体のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光起電力素子。

【請求項4】 前記シランカップリング剤で処理した前記透明導電層表面が透明な有機高分子樹脂で覆われていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項5】 前記シランカップリング剤で処理した前記透明導電層表面が透明な、鉛筆硬度3H以上の硬度を持つ樹脂層で覆われていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項6】 前記シランカップリング剤で処理した前記透明導電層表面に有機高分子樹脂をバインダーポリマーとする導電性ペーストによって櫛形の集電電極を形成することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項7】 シランカップリング剤を緩衝液へ加え溶解させた液に浸漬する浸漬工程と、前記浸漬工程後に前記緩衝液により洗浄する洗浄工程と、前記洗浄工程後に乾燥させる乾燥工程とにより透明導電層の表面処理を施したことを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項8】 前記緩衝液が50重量%以上の水を含有することを特徴とする請求項7記載の光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光起電力素子に係わり、特に、導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層と透明導電層が形成された光起電力素子の表面処理に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題に対する意識の高まりが、世界的に広がりを見せている。中でも、 CO_2 排出に伴う地球の温暖化現象に対する危機感は深刻で、クリーンなエネルギーへの希求はますます強まってきている。太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源として期待の持てるものだとすることができる。

【0003】 太陽電池には様々な形態がある。代表的な

ものとしては、

- (1) 結晶シリコン太陽電池
- (2) 多結晶シリコン太陽電池
- (3) アモルファスシリコン太陽電池
- (4) 銅インジウムセレン化物太陽電池
- (5) 化合物半導体太陽電池

などがある。この中で、薄膜結晶シリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池及びアモルファスシリコン太陽電池は比較的低コストで大面積化が可能のため、最近では各方面で活発に研究開発が進められている。

【0004】 更に、これらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、その上に導電性を有する透明な金属酸化物薄膜である透明導電層を形成したアモルファスシリコン太陽電池を代表とする薄膜太陽電池は、軽量でかつ耐衝撃性、フレキシブル性に富んでいるので、将来のモジュール形態として有望視されている。ただ、ガラス基板上にシリコンを堆積する場合は異なり、光入射側表面を透明な被覆材で覆い太陽電池を保護する必要がある。そのために光起電力素子と接する表面被覆材として従来から種々の熱可塑性・熱硬化性透明有機高分子樹脂、フッ素樹脂、あるいは無機質の膜を形成することができるハードコート材等が提案されてきた。その理由としては、第1に熱可塑性・熱硬化性樹脂の場合は安価であるために低コストで光起電力素子を保護するのに十分な厚みを持った被覆材となり得ること、第2にフッ素樹脂の場合は耐水性に優れているため長期間の屋外暴露に対しても劣化が極めて少なく光起電力素子の性能低下を最小限にできること、第3にハードコート材の場合は無機質の膜になるが故に耐候性・防湿性に優れる極めて硬い被覆を実現できることが挙げられる。

【0005】 また、光起電力素子上には電流を効率よく集めるために、導電性の微粉末をバインダーポリマー中に分散させた導電性ペーストにより集電電極が形成される。

【0006】 図9は、このような太陽電池モジュールの従来例である。図9に於いて、1001はフッ化物重合体薄膜層、1002は熱可塑性透明有機樹脂、1003は光起電力素子、1004は絶縁体層、1005は集電電極である。この例では光受光面の有機樹脂と同じものを裏面にも用いている。より具体的には、フッ化物重合体薄膜層1001はETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）フィルム、PVF（ポリフッ化ビニル）フィルム等のフッ素樹脂フィルムであり、熱可塑性透明有機樹脂1002はEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、ブチラール樹脂等であり、集電電極1005は従来公知の樹脂をバインダーポリマーとする導電性ペーストであり、絶縁体層1004にはナイロンフィルム、アルミラミネートテドラフィルムをはじめとする種々の有機樹脂フィルムが用いられる。この例に於いて熱可塑性透明有機樹脂1002は光起電力素子100

3とフッ素樹脂フィルム1001及び絶縁体層1004との接着剤としての役割と、外部からの引っかかり、衝撃から太陽電池を保護する充填材の役割をはたしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の上記表面被覆材構成に於いては無機物層である光起電力素子と有機物層である透明有機高分子樹脂との間に無機物／有機物界面が存在し、お互いの物性、即ち熱膨張係数、ガラス転移温度、親水・疎水性、吸水性等の違いによりその層間密着力は十分なものとは言い難かった。

【0008】そのため、光起電力素子に被覆を施して屋外で太陽電池として長期間使用する場合では、光起電力素子と被覆材とのあいだの不十分な密着力と過酷な温湿度変化による熱ストレスにより光起電力素子と透明有機高分子樹脂との間の剥離が発生し、太陽電池としての品質を保証する上で重大な問題であった。

【0009】また、無機質の塗膜を形成できるハードコート材を用いた被覆を施したとしても、完全に無機物の塗膜が形成できるわけではなく、光起電力素子との密着性は不十分であった。したがって硬度の大きいハードコートによる被覆では、ハードコート材と光起電力素子との熱膨張係数の僅かな違いでも、高温環境下で容易にクラックや剥離を生ずることがあった。

【0010】上述の問題を解決するために従来から光起電力素子と直接接する表面被覆材中に種々のシランカップリング剤や有機チタネート化合物等のカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法が行われてきたが、この方法では、1)カップリング剤の添加量が1重量%以上と多くなってしまう、2)塗料で被覆する場合には、予め添加されているレベリング剤と競争してしまい界面にシランカップリング剤が十分に供給されない、3)熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂に添加しておく熱成形・熱硬化の際の加熱によりカップリング剤が分解してしまう、4)添加して長時間放置しておくに徐々に被覆材樹脂とカップリング剤の反応が進み樹脂のゲル化が進行するので、添加後なるべく早く被覆を形成しなければならない、5)被覆材樹脂中にカップリング剤が均一に分散してしまい、最も密着力の要求されるところ、即ち光起電力素子／被覆材界面での密着力は添加した量の割にはそれほど向上しない、などの問題があった。更に光起電力素子上にカップリング剤を塗布してカップリング剤の皮膜を形成した後、被覆を施すことも提案されてきたが、十分な密着力を得るには至らなかった。原因としては図5に示すように、界面でカップリング剤分子が何層にも重なっており、カップリング剤層の破壊による光起電力素子と被覆材の剥離機構が推測される。

【0011】一方、半導体光活性層において生じた電流を効率よく集電するために有機高分子樹脂をバインダー

を光起電力素子上に形成することがしばしば行われる。ところが、従来のこのような集電電極の形成法では、バインダーポリマーと光起電力素子との間の密着力不足とバインダーポリマーと光起電力素子の熱膨張係数の違いを原因とする集電電極の光起電力素子からの剥離が生じ易かった。またこれは、集電電極と光起電力素子との間の接触抵抗の増加を招き、光起電力素子の性能低下の一因になっていた。太陽電池として屋外で長期間使用するような場合にはこの問題は特に深刻で、温度変化による接触抵抗の増大が起こり易く、変換効率に代表される太陽電池の性能を長期間にわたって保証することを困難にしていた。このような導電性ペーストと無機材料との間の密着性を向上させるため、例えば特開平2-170473号公報では、透光性基板上に形成された非晶質シリコン太陽電池の透過光面側のシリコン膜と導電性ペーストよりなる厚膜電極の境界面にシランカップリング剤を介在させることによりオーミック抵抗の保存安定性を向上させることが提案されている。

【0012】しかしながら前記の公報に、光起電力素子受光面側／導電性ペースト界面への適用あるいはシランカップリング剤分子の単分子層の形成、余剰のシランカップリング剤の溶剤洗浄による除去については全く開示されていない。

【0013】本発明は前記欠点を解決するために、光起電力素子の表面とそれに直接接する被覆材との密着性を向上させ、太陽電池として屋外の過酷な環境下で長期間使用しても被覆材と光起電力素子受光面側との剥離を最小限に抑えることが可能な光起電力素子および光起電力素子の製造方法を提供することを目的とする。より好適には、光起電力素子に透明電極かつ／あるいは集電電極が形成された構造を有する光起電力素子である。集電電極、透明導電層との密着力を向上させることで温度変化を主因とする集電電極と透明導電層との間の接触抵抗の増加を抑え長期間の屋外使用でも安定した性能を発揮できる光起電力素子および光起電力素子製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための手段として、本発明の光起電力素子は、透明導電層上にシランカップリング剤分子による単分子層を形成したことを特徴としている。更に上記の光起電力素子は、第一の電極を兼ねる導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層、第二の電極としての透明導電層が形成され、この半導体光活性層が導電性基体と透明導電層に挟まれる構造を有すると良い。

【0015】また、他の発明の光起電力素子の製造方法は、シランカップリング剤を緩衝液に溶解させた液に浸漬する浸漬工程と、浸漬工程後に前記の緩衝液により洗浄する洗浄工程と、洗浄工程後に乾燥させる乾燥工程とにより透明導電層の表面処理を施したことを特徴と

している。

【0016】

【作用】本発明によれば、透明導電層上にシランカップリング剤分子による単分子層を形成することにより、光起電力素子に直接接する表面被覆材との密着力が向上する。これにより光起電力素子に被覆を施し太陽電池とするような場合には、屋外に於ける長期間の過酷な環境下における使用でも、被覆材の剥がれにくい信頼性に優れた太陽電池を提供できる。

【0017】また、集電電極あるいは透明電極が併用された前記光起電力素子に於いては、シランカップリング剤処理を施した透明導電層上に有機高分子樹脂をバインダーポリマーとする導電性ペーストを用いて集電電極を形成すれば、集電電極と透明導電層との間の密着力が向上し、太陽電池として温度変化の激しい屋外で使用しても集電電極と透明導電層との間の接触抵抗の増大及び集電電極の剥離を抑えることができ、長期間にわたって安定した性能を発揮できる太陽電池を提供することができるようになる。

【0018】

【実施態様例】図1に本発明の光起電力素子の概略構成図を示す。図1の光起電力素子は導電性基体101、裏面反射層102、半導体光活性層103、シランカップリング剤で表面処理した透明導電層104により構成される。シランカップリング剤による処理は導電性基体101上に裏面反射層102、pnもしくはpin接合を有する半導体光活性層103、透明導電層104を順に積層した後に行う。そこでまず、透明導電層までの作製の方法を説明する。

【0019】導電性基体101は光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。しかしながら、半導体光活性層自身が機械的強度および電気伝導性に優れる場合には導電性基体はなくても良い。材料としては、例えば、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ鋼板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックスなどがある。上記導電性基体101上には裏面反射層102として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。金属層には、例えば、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Niなどが用いられ、金属酸化物層には、例えば、ZnO、TiO₂、SnO₂などが用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などがある。

【0020】半導体光活性層103は光電変換を行う部分で、具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコン、あるいはCuInSe₂、CuInS₂、GaAs、CdS/Cu

S、CdS/CdTe、CdS/InP、CdTe/

Cu₂Teをはじめとする化合物半導体などが挙げられる。上記半導体光活性層の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化か非晶質シリコンの熱処理、アモルファスシリコンの場合はシランガスなどを原料とするプラズマCVD、化合物半導体の場合はイオンプレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、電析法などがある。

【0021】透明導電層104は光起電力素子の受光面側電極の役目を果たしている。用いる材料としては、例えば、In₂O₃、SnO₂、In₂O₃-SnO₂(ITO)、ZnO、TiO₂、Cd₂SnO₄、高濃度不純物ドーパした結晶性半導体層などがある。形成方法としては抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD法、不純物拡散法などがある。

【0022】次に、この様にして得られた光起電力素子の表面をシランカップリング剤で処理する。シランカップリング剤は、分子中に有機材料と反応して結合するビニル基、エポキシ基、アクリル基、アミノ基、クロル基などの有機官能性基と無機材料と反応して結合するアルコキシシランのような加水分解性基を有しており、有機材料と無機材料の橋渡しをして有機/無機界面の密着力を高める働きがあり、工業的に広く応用されている。ここで用いるシランカップリング剤としては、例えば図7に示すような構造を有するものがある。すなわち、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(701)、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン(702)、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(703)、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩(704)、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(705)、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(706)、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(707)、メチルトリメトキシシラン(708)、メチルトリエトキシシラン(709)、ビニルトリアセトキシシラン(710)、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン(711)、ヘキサメチルジシラザン(712)、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン(713)、ビニルトリメトキシシラン(714)、ビニルトリエトキシシラン(715)、オクタデシルジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド(716)、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン(717)、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(718)、メチルトリクロロシラン(719)、ジメチルジクロロシラン(720)、トリメチルクロロシラン(721)、ビニルトリクロロシラン(722)、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン(723)、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(724)、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(725)、N-フェニル-γ

ーアミノプロピルトリメトキシシラン(726)である。これらのシランカップリング剤は水、アルコール、トルエン、ベンゼン、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、メチルセルソルブ等の溶剤によって希釈されて用いられる。勿論、これらのうち2種類以上を混合したものを溶剤としても構わない。ただ望ましくは、洗浄による本発明の効果を最大限に発揮するために水を50重量%以上含む方がよい。具体的にはシランカップリング剤の濃度が溶液全体を100重量部として0.1~10重量部であることが望ましく、0.1~1.0重量部であることがより望ましい。

【0023】まず上述の方法で作製した光起電力素子の透明導電層表面上に上記シランカップリング剤溶液を塗布する。塗布の方法としては、浸漬法、スプレー法などがある。また、光起電力素子裏面へのシランカップリング剤の付着を避けるために、裏面を予めフィルム等でマスキングしておいてもよい。次にシランカップリング剤溶液の付着した光起電力素子を溶剤にて洗浄し、乾燥することにより光起電力素子の表面処理は完了する。洗浄方法としては、溶剤槽中で光起電力素子を濯ぐ方法やシャワーによる方法がある。この様な処理をすることによって光起電力素子の透明導電層上には図6に示すようなシランカップリング剤分子の単分子層が形成される。

【0024】この様にして透明導電層の表面処理を施した光起電力素子から太陽電池を作成する工程を次に図2と図3及び図4を用いて説明する。

【0025】透明導電層204の上には電流を効率よく集電するために、櫛形の集電電極206を設ける。集電電極206の具体的な材料としては、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni, Cu, Sn、あるいは銀ペーストをはじめとする導電性ペーストなどが挙げられる。集電電極206の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターンニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後メッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法などがある。導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどをバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂が挙げられる。

【0026】最後に起電力を取り出すために出力端子207を導電性基体と集電電極に取り付ける。導電性基体へは銅タブ等の金属体をスポット溶接や半田で接合する方法が取られ、集電電極へは金属体を導電性接着剤や半田によって電気的に接続する方法が取られる。なお集電電極に取り付ける際、出力端子が基体や半導体層と接触

して短絡するのを防ぐために絶縁体層209を設けることが望ましい。

【0027】上記の手法で作成した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列か並列に接続される。また、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

【0028】光起電力素子に被覆を施し、太陽電池とする方法について以下に述べる。図3で示された被覆を施された太陽電池は、表面保護フィルム301、透明有機高分子樹脂層302、光起電力素子303、絶縁性裏面材304によって構成される。

【0029】光起電力素子303の裏面側には接着剤を兼ねる透明有機高分子樹脂302を介して絶縁性の裏面材304をはりつけてある。受光面側すなわち透明導電層上には表面保護フィルムが透明有機高分子樹脂302によって接着されている。

【0030】表面保護フィルム301は太陽電池最表面の部材であり、優れた耐候性と透明性、さらには強靱性を兼ね備えたものが要求される。例えばETFE(エチレン-四フッ化エチレン共重合体)、PCTFE(三フッ化塩化エチレン樹脂)、PFA(四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体)、PVDF(フッ化ビニリデン樹脂)、PVF(フッ化ビニル樹脂)をはじめとする種々のフッ化物重合体フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムなどがこのような用途に適した材料として挙げられる。なお、表面保護フィルムの有機高分子層と接する面を予めコロナ放電等で処理しておき、有機高分子層との接着性を高めることもしばしば行われる。

【0031】透明有機高分子樹脂層302は表面保護フィルム及び裏面材を光起電力素子に接着するとともに、外部からの衝撃や引っかきから光起電力素子を保護する充填剤としての役目をはたしている。材料としては、例えばEVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、PVB(ポリビニルブチラール)、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂などの透明な樹脂を主成分とする接着剤が用いられる。これらの樹脂には耐熱性を高めるための架橋剤や熱酸化防止剤、光劣化を抑えるために紫外線吸収剤や光酸化防止剤を添加することが望ましい。

【0032】更に、太陽電池に到達する光量の減少をなるべく抑えるために、透明有機高分子樹脂の光透過率は、400nm以上800nm以下の可視光領域に於いて80%以上であることが望ましく、大気からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.1から2.0であることが好ましく、1.1から1.6であることがより好ましい。

【0033】図3の太陽電池の作成方法は真空ラミネーターによるラミネーションが一般的である。すなわち、

透明な有機高分子樹脂をシート状に成型したものを接着シートとして用い、裏面材/接着シート/光起電力素子/接着シート/表面保護フィルムの順に重ねたものを減圧下で 1 kg/cm^2 程度の圧力を加えながら所定時間加熱し、ラミネートモジュールを得る。

【0034】絶縁性の裏面材304としては、例えば種々の絶縁性樹脂、セラミックス、ガラス、絶縁被覆した金属基板、アルミラミネートフィルム、ガラス繊維強化プラスチック（FRP）などが用いられる。

【0035】図4はもう一つの被覆形態の一例を示している。この図が示す被覆を施した太陽電池は、透明樹脂層401、ハードコート材層402、光起電力素子403、絶縁体層404により構成される。

【0036】ハードコート材層402は光起電力素子表面が傷つくのを防いだり、湿度によって性能低下が起こり易い素子を守るための防湿層としての役目を果たす。ハードコート材は傷防止のために硬い材料である必要があり、鉛筆硬度で3H以上でなければならず、より好ましくは5H以上である。ここでいう鉛筆硬度とは、ハードコート表面を鉛筆引っかき試験機を用いて引っかき、JIS-K-5410に規定された測定法により求めた値である。ハードコート材の材料としては、アルコキシシラン、アルコキシシタン、アルコキシアルミニウム、アルコキシマグネシウム、アルコキシジルコニウムや、これらの分子が数個から数十個重合したものなどのような金属アルコキシ化合物を主成分とする塗料の、塗布と焼き付けによって形成される透明な無機質の塗膜がある。またこの他にも金属アセチルアセトナートやシラン化合物を主成分とする塗料によっても同様な皮膜を形成できる。この時のハードコート材層の厚さは曲げ応力や温度変化でクラック、剥離等を生じ難くするため薄い方がよいが、傷防止のためにある程度の厚みが必要であり、自ずとその範囲が限定される。具体的には $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、ハードコート材層の形成方法としては、浸漬法、スプレー法などがある。

【0037】透明樹脂層401は光起電力素子を屋外の過酷な環境から保護するために必要である。材料としては、透明な耐候性に優れた樹脂の中から選定される。例えば、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、あるいはフッ化ビニリデン樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂などの種々のフッ素化樹脂がこのような樹脂に該当する。形成方法としては、1) 溶解した上記樹脂を素子上に押し出し、成形、冷却硬化する方法、2) 上記樹脂を主成分とする塗料を素子上に塗布し、乾燥、硬化する方法、などがある。

【0038】絶縁体層404は光起電力素子裏面の導電性基体と外部を電氣的に絶縁するために設ける。材料としては、導電性基体と十分な密着性を確保できしかも長期耐久性に優れ、熱収縮・熱膨張に耐えられる柔軟性が

ある絶縁材であることが望ましい。従来公知の種々の有機樹脂はこのような目的には都合がよい。絶縁体層の具体的な形成方法としては、熱可塑性有機樹脂のシートの加熱融着、熱可塑性有機樹脂の押し出しコーティング、反応硬化性接着剤の塗布、有機樹脂塗料の塗布などがあり、充分な絶縁性を確保するためにこれらの外側に樹脂フィルムをはりつけることもしばしば行われる。また前記透明樹脂層で絶縁体層を兼ねることもできる。

【0039】絶縁体層404の外側には、太陽電池モジュールの機械的強度を増すために補強板をはりつけてもよい。例えば、鋼板、プラスチック板、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）板等がこのような目的で用いられる。補強板と絶縁体層との接着剤としては、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂をはじめとする反応硬化型接着剤や、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、ポリビニルブチラル等ホットメルト型接着剤、あるいは両面粘着テープなどが用いられる。

【0040】なお、以上述べた実施態様例は本発明の応用の一端を示したにすぎず、必要に応じて構成、材料などを種々変更できる。

【0041】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

（実施例1）〔光起電力素子〕アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池（光起電力素子）を製作する。作製手順を図2を用いて説明する。

【0042】洗浄したステンレス基板201上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層（膜厚 5000Å ）とZnO層（膜厚 5000Å ）を順次形成した。ついで、プラズマCVD法により、 SiH_4 と PH_3 と H_2 の混合ガスからn型a-Si層を、 SiH_4 と H_2 の混合ガスからi型a-Si層を、 SiH_4 と BF_3 と H_2 の混合ガスからp型微結晶 $\mu\text{c-Si}$ 層を形成し、n層膜厚 150Å /i層膜厚 4000Å /p層膜厚 100Å /n層膜厚 100Å /i層膜厚 800Å /p層膜厚 100Å の層構成のタンデム型a-Si光電変換半導体層203を形成した。次に、透明導電層204として、 In_2O_3 薄膜（膜厚 700Å ）を、 O_2 雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着する事によって形成した。

【0043】〔シランカップリング剤処理〕シランカップリング剤であるγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製、品番SZ6030）をpH4の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に0.3重量部加え、15分攪拌することにより溶解させた。この溶液に裏面をフィルムでマスクした光起電力素子を浸漬し、すぐに引き上げた後、前緩衝液のシャワーを用いて十分に洗浄した。そして、マスクを取り外してから 120°C のオーブンで乾燥させ、透明導電層表面をシランカップリング剤処理した光起電力素子を得た。

【0044】〔集電電極、出力端子〕集電用の櫛形グリップ電極206は、エポキシ樹脂をバインダーポリマーとする銀ペースト（日本エイブルスティック社製、品番959-1）を透明導電層上にスクリーン印刷し、150℃で1時間硬化させることにより形成した。最後にマイナス側端子として銅タブをステンレス基板にステンレス用フラックスと半田を用いて取り付け、プラス側端子としては錫箔のテープを銀ペースト208にて集電電極に接続して出力端子207とした。

【0045】〔太陽電池〕直並列接続して所望の出力を取り出せるようにした光起電力素子を図3の構成でラミネートした。裏面材304としてはアルミラミネートテドラフィルムを、透明有機高分子樹脂302としては架橋剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤を予め添加して成型したシート状EVA（モーベイ社製、厚さ460μm）を、表面保護フィルム301としては有機高分子との接着面をコロナ放電処理したETFEフィルム（デュボン社製、商品名テフゼルT2フィルム、一軸延伸、厚さ38μm）を用いた。ラミネートは真空ラミネーターで1 Torr程度に排気して大気圧をかけ150℃で30分間加熱することによって行った。出力端子はあらかじめ被覆材の端面よりはみ出させておいてラミネートすることにより外部に取り出した。

【0046】〔評価方法〕上記方法にて作製した太陽電池について以下の項目について評価を行った。

（1）被覆剤の剥離強度

透明導電層と表面被覆材との間の密着力を評価するために、図8に示すような素子と被覆材の180°剥離強度試験を行い、被覆材の剥離に要する引っ張り力を測定した。なお、このときのサンプル幅は25mm、引っ張り速度は50mm/minとした。

【0047】（2）温度サイクル

-40℃/1時間、90℃/1時間の温度サイクル試験を200サイクル行った後、太陽電池の外観を観察した。また、上記剥離強度測定により試験後における被覆材と素子の間の密着力を評価した。さらに、試験前後の太陽電池のAM1.5、100mW/cm²の光照射下でのI-V特性を測定し、10サンプル平均の変換効率の相対低下率とシリーズ抵抗の相対上昇率を求めた。

【0048】〔比較例1-1〕実施例1に於いて、透明導電層表面のシランカップリング剤処理を行わなかった以外は全く同様にして太陽電池を作製し、評価した。

【0049】〔比較例1-2〕実施例1に於いて、透明導電層表面のシランカップリング剤処理を行わない代わりに、予めシランカップリング剤γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製、品番SZ6030）を1重量%添加した銀ペーストで集電電極を形成し、さらに同シランカップリング剤を予め1重量%添加して成型したシート状EVAを用いてラミネートした。それ以外は全く同様にして

太陽電池を作製し、評価した。

【0050】〔実施例2〕実施例1に於いてシランカップリング剤水溶液をγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製、品番SH6020）0.3重量部を水に溶解させたものとし、余剰のカップリング剤は水で洗浄して除去した。また集電電極をフェノール樹脂をバインダーポリマーとする銅ペースト（タツタ電線社製、品番SP6646）とした。それ以外は同様にして太陽電池を作製し、評価を行った。

【0051】〔比較例2-1〕実施例2に於いて、透明導電層表面のシランカップリング剤処理を行わなかった以外は全く同様にして太陽電池を作製し、評価した。

【0052】〔比較例2-2〕実施例2に於いて、透明導電層表面をシランカップリング剤処理する際に水洗工程を行わず、シランカップリング剤水溶液の塗布と乾燥のみによって処理した。それ以外は全く同様にして太陽電池を作製し、評価した。

【0053】〔実施例3〕実施例1に於いてシランカップリング剤水溶液をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン社製、品番KBM403）0.2重量部を水に溶解させたものとし、洗浄を水によって行った。また、集電電極をエポキシ樹脂をバインダーポリマーとする銀ペースト（福田金属箔粉工業社製、商品名シルコート）とした。それ以外は全く同様にして太陽電池を作製し、評価を行った。

【0054】〔比較例3〕実施例3に於いて、透明導電層表面のシランカップリング剤処理を行わなかった以外は全く同様にして太陽電池を作製し、評価した。

【0055】〔実施例4〕光起電力素子の作製、シランカップリング剤処理、集電電極の形成及び出力端子の取り付けまでは実施例1と同様にして行った。その後の被覆形成工程を図4を用いて説明する。

【0056】作成した光起電力素子403の裏面にエポキシ樹脂-液硬化型接着剤404（横浜ゴム社製、商品名ハマタイトY3800）を塗布し、補強板としてガルバリウム鋼板（0.3mm厚）を接着した。次に出力端子をテープによりマスクし、太陽電池の受光面側にエアレスブレー（岩田塗装機製）を用いてフッ素樹脂塗料（日本油脂社製、商品名ベルフロン）を全面均一になるように塗布した。その後、オーブンにて150℃の雰囲気中で20分加熱して塗料を乾燥、硬化させた。この塗装工程を二回行い、膜厚が約100μmのフッ素樹脂層401を形成した。最後に出力端子のマスクを取り去り、太陽電池とした。

【0057】〔評価方法〕

（1）基盤目剥離試験（クロスハッチテスト）

カッターナイフで2mm角の100個の基盤目状の傷を透明導電層に届くようにつけ、セロハンテープを貼った後、再びはがして100個の升目のうちの塗膜の残った

升目の数で塗膜の透明導電層への密着性を評価した。

(2) 温度サイクル
実施例1と同様である。但し、密着性の評価は(1)の
基盤目剥離試験によった。

【0058】(比較例4) 実施例4に於いて、透明導電
層表面のシランカップリング剤処理を行わなかった以外
は全く同様にして太陽電池を作製し、評価した。

【0059】(実施例5) 実施例4に於いて、補強板を
貼り付ける前に光起電力素子受光面側にアルコキシシラン
を主成分とする金属アルコキシド系塗料(日板研究所 10
製、商品名セラミカG90)を浸漬法にて塗布・硬化
(120℃、30分)し、厚さ10μm、表面の鉛筆硬*

* 度6Hの無機質のハードコート層402を透明導電層表
面に形成した。この後は実施例4と同様にして補強板を
接着剤で貼り付け、フッ素樹脂塗料で表面被覆を施し、
太陽電池を得た。評価は実施例4に従った。

【0060】(比較例5) 実施例5に於いて、透明導電
層表面のシランカップリング剤処理を行わなかった以外
は全く同様にして太陽電池を作製し、評価した。このよ
うにして得られた各太陽電池について評価を行った結果
を表1と表2に示す。

【0061】

【表1】

	被覆直後の 密着力	温度サイクル 試験後の 密着力	温度サイクル試験後の被覆材の外観変化
実施例1 ^a	5kgf	5kgf	変化無し
比較例1-1 ^a	2kgf	1kgf	局所的に微小剥離発生
比較例1-2 ^a	3kgf	2.5kgf	変化無し
実施例2 ^a	4.5kgf	4.5kgf	変化無し
比較例2-1 ^a	2kgf	1kgf	局所的に微小剥離発生
比較例2-2 ^a	3.5kgf	2.5kgf	変化無し
実施例3 ^a	6kgf	5.5kgf	変化無し
比較例3 ^a	2kgf	1kgf	局所的に微小剥離発生
実施例4 ^b	100/100	100/100	変化無し
比較例4 ^b	100/100	90/100	変化無し
実施例5 ^b	100/100	90/100	変化無し
比較例5 ^b	60/100	0/100	ハードコート層にクラック

^a : 180° 剥離強度試験によって密着力を評価した。

^b : 基盤目剥離試験によって密着力を評価した。

【0062】

【表2】

	光電変換効率 の相対低下率	シリーズ抵抗 の相対上昇率
実施例1	0%	0%
比較例1-1	8%	17%
比較例1-2	5%	15%
実施例2	5%	12%
比較例2-1	20%	60%
比較例2-2	11%	25%
実施例3	3%	7%
比較例3	15%	40%
実施例4	3%	5%
比較例4	10%	22%
実施例5	0%	2%
比較例5	9%	19%

【0063】表1に示す結果から明らかなように、本発明に係わる光起電力素子は被覆直後の被覆材の透明導電層への密着力が優れているのは勿論のこと、温度サイクル試験後に於いても被覆材の剥がれは全く認められず、密着力の低下をシランカップリング剤処理を施していないものに比べ大幅に抑制することができた。また、被覆材との密着力の向上と同時に導電性ペーストで形成した集電電極の透明導電層への密着力が著しく改善された。その結果、表2に示されるように、温度サイクル試験では集電電極と透明導電層との間の接触抵抗の増加が抑えられ、シリーズ抵抗の増加による変換効率の低下のほとんどない優れた太陽電池を得ることができた。一方、実施例2と比較例2-2との比較から、シランカップリング剤塗布後の溶剤による洗浄処理が被覆材及び集電電極の密着強度の向上に極めて有効な方法であることが分かった。更に、実施例1と比較例1-2との比較から、透明導電層表面を直接処理することにより、被覆材中あるいは導電性ペースト中に予め添加しておくのに比べシランカップリング剤の効果がより顕著になることが確かめられた。

【0064】なお、本発明に係わる光起電力素子を用いた太陽電池の形態・作製法は以上の実施例に何等限定さ

れるものではなく、その要旨の範囲内で種々変更することができる。

【0065】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、光起電力素子をシランカップリング剤で表面処理し、シランカップリング剤分子によって単分子層を形成することにより、光起電力素子と被覆材かつあるいは集電電極との間の密着強度が優れた光起電力素子を得ることができる。請求項7の製造方法の発明によっても同様の結果を得ることができる。

【0066】したがって、長期にわたる屋外での使用でも被覆材の剥離がなく、集電電極の光起電力素子への良好なオーミック接触が得られ安定した光電変換効率を維持できる信頼性の高い太陽電池を作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の一実施例の概略断面図である。

【図2】図1の光起電力素子を用いて作製した太陽電池の概略断面図である。

【図3】被覆を施した図2の太陽電池の概略断面図である。

【図4】被覆を施した図2の太陽電池の概略断面図である。

【図5】シランカップリング剤層中での推定される剥離機構を示す模式図である。

【図6】水洗工程によって形成されと考えられるシランカップリング剤の単分子層を示す模式図である。

【図7】シランカップリング剤の分子構造式である。

【図8】180℃剥離試験の概略図である。

【図9】従来の太陽電池の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 101、201 導電性基体、
- 102、202 裏面反射層、
- 103、203 半導体光活性層、
- 104、204 透明導電層、
- 105、205 シランカップリング剤処理面、
- 206 集電電極、
- 207 出力端子、
- 208 導電性ペースト、
- 209 絶縁体、
- 301、801 表面保護フィルム、
- 302、802 透明有機高分子樹脂、
- 303、403、803 光起電力素子、
- 304 絶縁性裏面材、
- 401 透明樹脂、
- 402 ハードコート材層、
- 404 絶縁体層、
- 501、601 被覆材、
- 502、602 透明導電層、

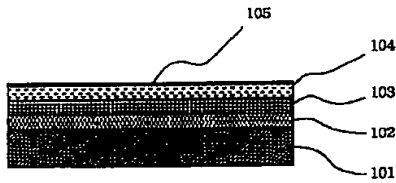
(10)

特開平7-38126

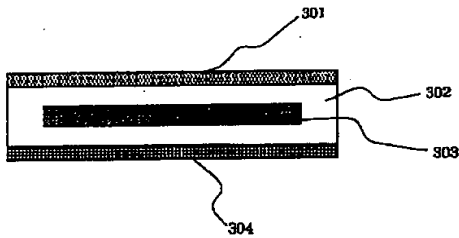
17

503、603 シランカップリング剤分子、
504、604 有機官能性基、
505、605 加水分解性基、
1001 フッ化物重合体薄膜、

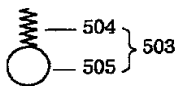
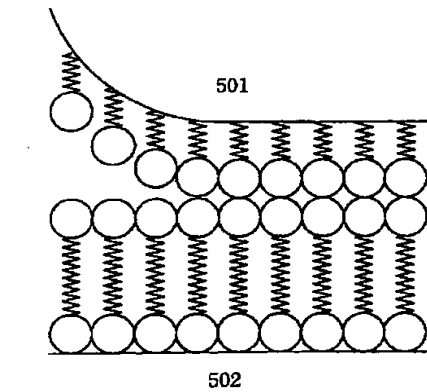
【図1】



【図3】



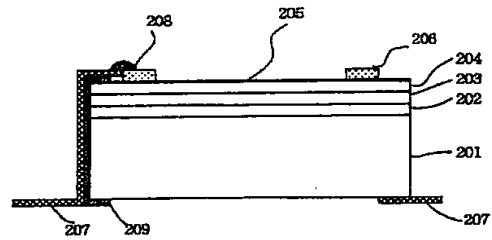
【図5】



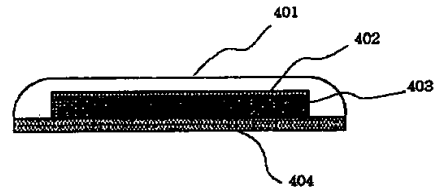
18

* 1002 熱可塑性透明有機樹脂、
1003 光起電力素子、
1004 絶縁体層、
* 1005 集電電極。

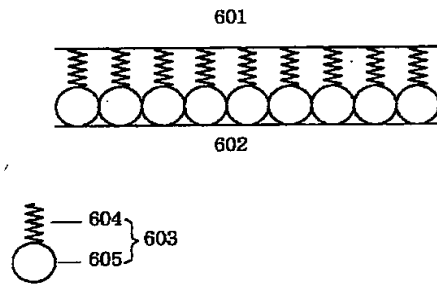
【図2】



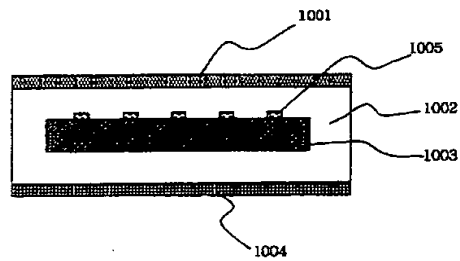
【図4】



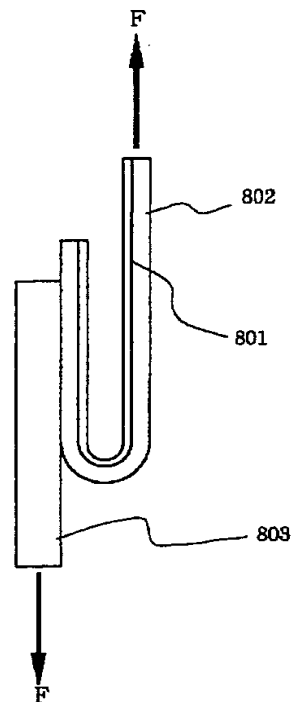
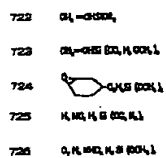
【図6】



【図9】



【圖 8】



(72)発明者 糸山 誠紀
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内